

07352856

WPI Acc No: 1987-349862/198750

Related WPI Acc No: 1994-150422; 1995-013478

XRAM Acc No: C87-149411

XRFX Acc No: N87-262290

Resist compsn. for circuit board and IC prodn. etc. - comprises polymer soluble in water or base acid labile cpd. as dissolution inhibitor and aryl onium salt

Patent Assignee: MICROSI INC (MICR-N); GENERAL ELECTRIC CO (GENE )

Inventor: CRIVELLO J V; LEE J L; OBRIEN M J; O'BRIEN M J

Number of Countries: 008 Number of Patents: 009

Patent Family:

| Patent No   | Kind | Date     | Applicat No | Kind | Date     | Week     |
|-------------|------|----------|-------------|------|----------|----------|
| EP 249139   | A    | 19871216 | EP 87108037 | A    | 19870603 | 198750 B |
| JP 63027829 | A    | 19880205 | JP 87145454 | A    | 19870612 | 198811   |
| EP 249139   | B1   | 19940727 | EP 87108037 | A    | 19870603 | 199429   |
| DE 3750275  | G    | 19940901 | DE 3750275  | A    | 19870603 | 199434   |
|             |      |          | EP 87108037 | A    | 19870603 |          |
| CA 1332119  | C    | 19940927 | CA 561112   | A    | 19880310 | 199439 N |
| IE 64507    | B    | 19950823 | IE 871053   | A    | 19870423 | 199542   |
| KR 9507226  | B1   | 19950704 | KR 875909   | A    | 19870611 | 199715   |
| JP 2714378  | B2   | 19980216 | JP 87145454 | A    | 19870612 | 199812   |
| EP 249139   | B2   | 19980311 | EP 87108037 | A    | 19870603 | 199814   |

Priority Applications (No Type Date): US 86873914 A 19860613; CA 561112 A 19880310

Patent Details:

| Patent No  | Kind                          | Lan | Pg | Main IPC       | Filing Notes                      |
|------------|-------------------------------|-----|----|----------------|-----------------------------------|
| EP 249139  | A                             | E   | 20 |                |                                   |
|            | Designated States (Regional): |     |    | FR GB NL       |                                   |
| EP 249139  | B1                            | E   | 12 | G03F-007/004   |                                   |
|            | Designated States (Regional): |     |    | DE FR GB NL    |                                   |
| DE 3750275 | G                             |     |    | G03F-007/004   | Based on patent EP 249139         |
| JP 2714378 | B2                            | 10  |    | G03F-007/039   | Previous Publ. patent JP 63027829 |
| EP 249139  | B2                            | E   | 11 | G03F-007/004   |                                   |
|            | Designated States (Regional): |     |    | DE FR GB NL    |                                   |
| CA 1332119 | C                             |     |    | G03F-007/004   |                                   |
| IE 64507   | B                             |     |    | G03F-007/004   |                                   |
| KR 9507226 | B1                            |     |    | G03F-007/004   |                                   |
|            | Designated States (Regional): |     |    | DE; FR; GB; NL |                                   |

Abstract (Basic): EP 249139 A

A resist compsn. comprises 100 wt. pts. organic solvent and 5-85 wt. pts. solids. The solids comprise 100 wt. pts. of an organic polymer of M. wt. 200-20000 which is soluble in water or aqs. base, 5-100 pts. wt. of a cpd. (I) substd. by an acid labile gp. and an aryl onium salt. (I) is insoluble in water or aqs. base and has a boiling point of at least 100 deg.C and acts as a dissolution inhibitor.

The polymer is a novolak resin. (I) is a t-butyl ester, eg. an aryl t-butyl carbonate. The onium salt is a sulphonium or iodonium salt.

USE/ADVANTAGE - The compsn. is sensitive to electron beam, X-ray and U.V. radiation of 600-200 nm and is applied to silicon wafers or copper clad laminates in the production of circuit rs boards, integrated circuits and multilayers resist structures.

Dwg. 0/0

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-27829

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)2月5日

G 03 C 1/00

3 0 3

7267-2H

G 03 F 1/72

3 5 3

8205-2H

G 03 F 9/00

B-7124-2H

審査請求 未請求 発明の数 3 (全9頁)

⑮ 発明の名称 レジスト組成物およびその使用

⑯ 特 願 昭62-145454

⑰ 出 願 昭62(1987)6月12日

優先権主張 ⑱ 1986年6月13日 ⑲ 米国(US) ⑳ 673914

|         |                        |  |
|---------|------------------------|--|
| ㉑ 発 明 者 | ジェームズ・ビンセン<br>ト・クリベロ   | アメリカ合衆国、ニューヨーク州、クリフトン・パーク、<br>カールトン・ロード、756番         |
| ㉒ 発 明 者 | マイケル・ジョセフ・<br>オブライエン   | アメリカ合衆国、ニューヨーク州、アルバニイ、ジョリア<br>ン・ナンバー3、ジョンストン・ロード、40番 |
| ㉓ 発 明 者 | ジュリア・ラム・リー             | アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネクタディ、リバ<br>ー・ロード、2456番            |
| ㉔ 出 願 人 | ゼネラル・エレクトリ<br>ック・カンパニー | アメリカ合衆国、12305、ニューヨーク州、スケネクタデ<br>イ、リバーロード、1番          |
| ㉕ 代 理 人 | 弁理士 生沼 徳二              |  |

明 細 書

1. 発明の名称

レジスト組成物およびその使用

2. 特許請求の範囲

(1) (A) 有機溶媒 1.0 0 重量部、ならびに、

(B) (I) 平均分子量が 2 0 0 ~ 2 0 ,  
0 0 0 であり水または水性塩基に可溶性  
の有機ポリマー 1 0 0 重量部、

(II) 水または水性塩基に不溶性  
で沸点が少なくとも 1 0 0 度の、(I)  
用の溶解禁止剤である、酸に不安定な基  
で置換された単純な化合物 5 ~ 1 0 0 重  
量部、および

(III) 有効量のアリアルオニウム  
塩

からなる固形分 5 ~ 8 5 重量部

からなるレジスト組成物。

(2) 有機ポリマーがノボラック樹脂であるこ  
とを特徴とする特許請求の範囲第 1 項に記載のス  
ピンまたは溶液注型可能な組成物。

(3) 酸に対して不安定な基で置換された溶解  
禁止剤が単純な化合物の第三級ブチルエステルで  
あることを特徴とする特許請求の範囲第 1 項に記  
載のスピンのまたは溶液注型可能な組成物。

(4) アリアルオニウム塩がスルホニウム塩で  
あることを特徴とする特許請求の範囲第 1 項に記  
載のスピンのまたは溶液注型可能な組成物。

(5) アリアルオニウム塩がヨードニウム塩で  
あることを特徴とする特許請求の範囲第 1 項に記  
載のスピンのまたは溶液注型可能な組成物。

(6) 光増感剤を含有することを特徴とする特  
許請求の範囲第 1 項に記載のスピンのまたは溶液注  
型可能な組成物。

(7) 溶解禁止剤がアリアル-ブチルエーテ  
ルであることを特徴とする特許請求の範囲第 1 項  
に記載のスピンのまたは溶液注型可能な組成物。

(8) 溶解禁止剤がアリアル-ブチルカーボ  
ネートであることを特徴とする特許請求の範囲第  
1 項に記載のスピンのまたは溶液注型可能な組成物。

(9) オニウム塩がヘキサフルオロアンチモン

酸トリフェニルスルホニウムであることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載のスピンまたは溶液注型可能な組成物。

(10) オニウム塩がヘキサフルオロリン酸ジフェニル-4-チオフェノキシフェニルスルホニウムであることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載のスピンまたは溶液注型可能な組成物。

(11) オニウム塩がヘキサフルオロリン酸4-メトキシフェニルフェニルヨードニウムであることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載のスピンまたは溶液注型可能な組成物。

(12) オニウム塩がトリフルオロメタンスルホン酸4-メトキシフェニルフェニルヨードニウムであることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載のスピンまたは溶液注型可能な組成物。

(13) パターン化されたレジスト基板複合体の製造方法であって、

(i) 基板をレジスト組成物で処理してレジスト-基板複合体を作成し、

(ii) レジスト-基板複合体を約35℃～180

℃の範囲の温度にベーキングし、

(iii) 適用されたレジストをパターン化された様式で照射し、

(iv) 照射されたレジストを約35℃～185℃の範囲の温度に加熱し、

(v) 照射されたレジストを現像してパターン化されたレジスト基板複合体を生成せしめることからなっており、

レジスト組成物が下記の成分からなる方法：

(A) 有機溶媒100重量部、ならびに、

(B) (a) 平均分子量が200～20,000であり水または水性塩基に可溶性の有機ポリマー100重量部、

(b) 水または水性塩基に不溶性で沸点が少なくとも100℃の、(a)用の溶解禁止剤である、酸に不安定な基で置換された単純な化合物5～100重量部、および

(c) 有効量のアリールオニウム塩からなる固形分5～85重量部。

(14) 特許請求の範囲第13項に記載の方法

によって製造された、基板とレジスト組成物からなる複合体。

(15) 基板がシリコンウエハであることを特徴とする特許請求の範囲第14項に記載の複合体。

(16) 基板が銅-クラッド積層体であることを特徴とする特許請求の範囲第14項に記載の複合体。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 発明の背景

本発明以前には、トンプソン(Thompson)らによって1983年アメリカ化学会(American Chemical Society)、ACS第219シンポジウム(ACS Symposium Series 219)、第111頁、「マイクロリソグラフィ入門(Introduction to Microlithography)」に示されているように、溶解禁止に基づくノボラックをベースとするポジ型レジストは一般に、稀薄な水性塩基による現像に対してノボラック樹脂を不溶性にするための溶解禁止剤として置換1,2-ジアゾナフトキノン類を利用していた。これらジアゾナフトキノンは照射の際

に転位を受け、レジストの露光した部分は稀薄水性塩基に対して可溶性になる。これらのホトレジストは広く使われているが通常はジアゾナフトキノンに特有の吸収に基づく366nmより長い近紫外(UV)に限られている。

イトー(Ito)らの米国特許第4,491,628号に教示されているように、光開始剤としてジアリールヨードニウム塩類またはトリアリールスルホニウム塩類を用いるとその結果として近UV領域(200～300nm)で使用することができるとポジおよびネガ型で作動するレジスト組成物が得られる。これらの光開始剤は不安定な懸垂(ペンダント)基が繰返して存在するビニル系ポリマーと共に使われる。これらのビニル系ポリマーは酸分解を受けてこれら前駆体とは溶解性が非常に異なる生成物を生成する。

イトー(Ito)らのレジスト組成物を用いると有効な結果が達成されうるが、これらのビニル系ポリマーおよびそれらの酸に不安定な置換されたモノマー性前駆体は市販されていない。さらに、ア

リールオニウム塩を使用している結果正常な操作条件下で露光した際過剰に架橋が生ずるため、得られたホトレジストの性能が損われることがある。時には、ホトレジスト組成物中に安定剤を混入することによって、改良された結果が得られることがある。

本発明の基礎となった本発明者らの発見は、市販のポリマーをベースの樹脂として用いて、電子ビーム、X線および600～200nmの範囲のUVに対して感受性のホトレジスト組成物が製造できるということである。このホトレジストは、以下に定義する化学的に結合した酸に不安定な基を有する溶解禁止剤およびアリアルオニウム塩と組合せて市販のポリマーを使用することによって、不溶性から可溶性の状態に変換することができる。ホトレジスト溶解機構は完全には理解されていないが、照射されたアリアルオニウム塩から酸が発生する際に化学的増幅効果が達成されると考えられる。溶解禁止剤の可溶性状態への変換は酸に不安定な基の酸分解によって達成され、これにより、

露出されたホトレジスト領域が可溶化される。

#### 発明の陳述

本発明によって、水または水性塩基（塩基性水溶液）に可溶性レジストを得るのに有用なレジスト組成物が提供される。この組成物は、重量で、次の割合の成分からなる。

(A) 有機溶媒 100部、ならびに、

(B) 重量で、

(1) 平均分子量(MW)が200～20,000であり、水または水性塩基に可溶性の有機ポリマー 100部、

(2) 水または水性塩基に不溶性でありかつ沸点が少なくとも100℃であり、(1)用の溶解禁止剤である、酸に対して不安定な基で置換された単純な化合物 5～100部、および

(3) 有効量のアリアルオニウム塩

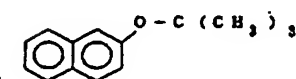
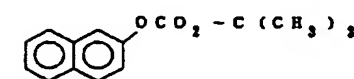
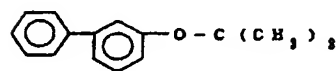
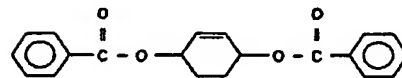
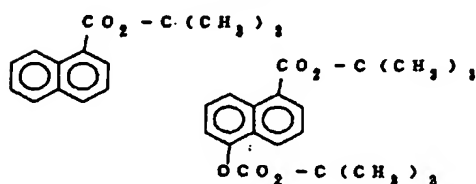
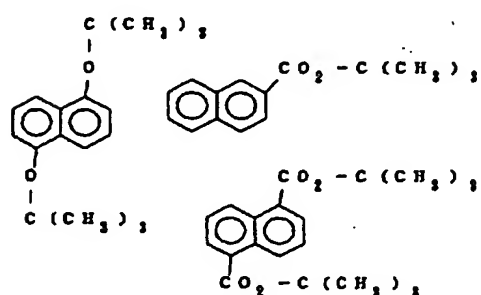
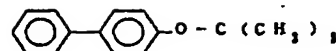
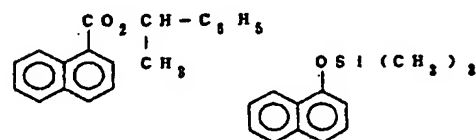
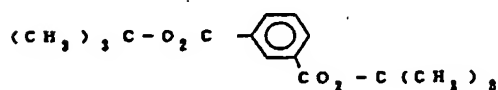
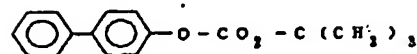
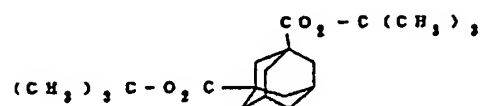
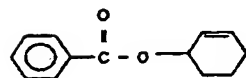
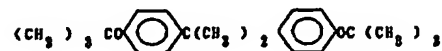
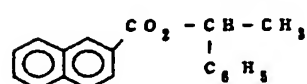
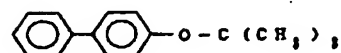
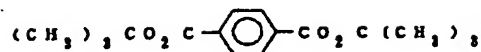
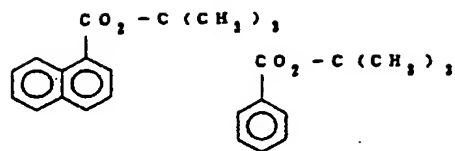
からなる固形分 5～85部。

本発明の実施に際し上記の所望のレジスト組成物を調製するのに利用することができる水または

水性塩基に可溶性の有機ポリマー（以後単に「ポリマー」という）のいくつかとしては、たとえば、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、クロロフェノールノボラック樹脂、メラミンホルムアルデヒド樹脂、水溶性デンプン、セルロースポリマー（たとえば、カルボキシメチルヒドロキシエチルセルロース、プロポキシ化セルロース）、ポリアクリルアミド、ポリ-2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ポリメチルビニルエーテル、ポリエチレンオキシド、4-ヒドロキシフェニルマレイミドと、スチレン、スチルベン、ビニルエーテル類および4-ヒドロキシスチレンの中から選択されたものとのコポリマー、ならびにポリ-4-ビニルフェノール、ポリ-4-ヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチレン、ポリアクリルアクリル酸およびポリメタクリル酸のようなポリマーがある。

本発明を実施する際に、水または水性塩基可溶性レジストを製造するのに使用することができる酸不安定性基で置換した単純な化合物、すなわち

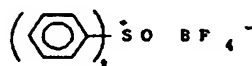
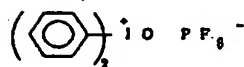
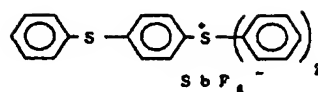
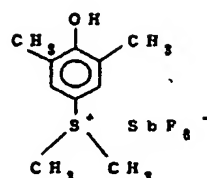
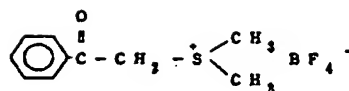
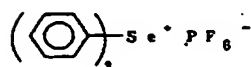
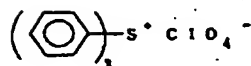
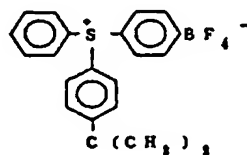
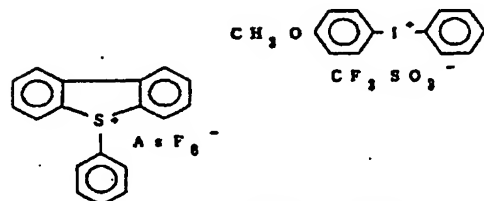
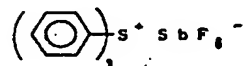
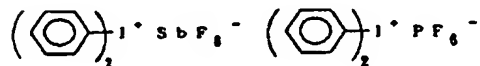
溶解禁止剤（以後単に「禁止剤」という）の中には、たとえばつぎに挙げるものがある。

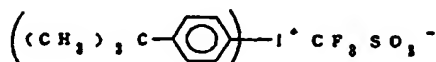
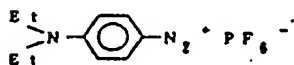
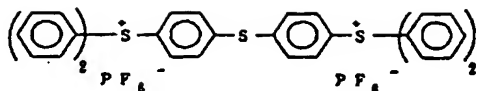


本発明の禁止剤は分子量が約1000未満のものが好ましい。それらは酸に対して不安定な懸垂基をもっており、その懸垂基はカルボン酸の *tert*-ブチルエステルおよびフェノール類の *tert*-ブチルカーボネートが好ましい。さらにこれらの酸に不安定な基はトリチル、ベンジル、ベンズヒドリルおよび上記の禁止剤中に例示した修飾基であってもよい。たとえば、トリアリールスルホニウム塩、ジアリールクロロニウム塩、ジアリールプロモニウム塩、トリアリールセレノニウム塩、チオビリリウム塩、キサンチリウム塩、イミダゾリウム塩、ジアルキルフェナシルスルホニウム塩、ジアルキルヒドロキシフェニルスルホニウム塩、フェロセニウム塩、ジアソニウム塩、トリアリールスルホオキシニウム塩、ジアリールロードオキシニウム塩、フェナシルトリアリールホスホニウム塩、フェナシルトリアルキルアンモニウム塩、フェナシルビリジニウム塩がある。その他の例はチンベ(H.-J. Timpe) およびバウマン(H. Baumann)によって接着(Adhesion), 9, 9(1

984)に、またクリベロ(Crivello)によって米国特許第4,058,440号、第4,058,401号、第4,059,055号および第4,151,175号(これらは本発明と同じ譲受人に譲渡されており、引用によって本明細書に含まれるものとする)に挙げられている。

次に別のオニウム塩のいくつかの例を挙げる。





本発明の組成物は、有機溶媒、ポリマー、禁止剤、および照射によって分解しうる開始剤をブレンドすることによって製造することができる。

このレジスト組成物を製造する際、各種の成分の添加順序は特に重要ではない。ポリマー100部につき禁止剤を約5～約100部、開始剤を約0.5～約25部用いると有効な結果が得られることが判明している。好ましい場合として、ポリマー100部に対して開始剤を5～70部、かつポリマー100部に対して開始剤を1～20部使用することができる。

ここで有機溶媒という用語には、本発明を実施する際にレジスト組成物の製造に使用することができる有機溶媒またはそのような有機溶媒の混合物が含まれ、たとえば1,2-ジメトキシエタン、ジ(2-メトキシエチル)エーテル、酢酸1-メトキシ-2-プロピル、クロロベンゼン、1,1,2,2-テトラクロロエタン、酢酸1-メトキシ-2-エチル、ジオキサン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、n-ブタノール、エチ

レングリコール、プロピレングリコール、酢酸アミルおよび酢酸ブチルがある。

さらに本発明は、基板上にパターン化されたレジストを製造する方法を提供する。この方法は、

(1) 基板を本発明のレジスト組成物で処理、すなわちスピン塗布、噴霧、溶液注型、または浸漬塗布してレジスト-基板複合体を作成し、

(2) このレジスト-基板複合体を約35℃～180℃の範囲の温度にベーキングし、

(3) 適用(塗布)されたレジストをパターン化された様式で照射し、

(4) 照射されたレジストを約35℃～185℃の範囲の温度に加熱し、

(5) 照射されたレジストを現像してパターン化されたレジスト基板複合体を生成せしめることからなる。

レジスト-基板複合体を製造するために本発明の方法を実施する際に処理することができる基板の中には銅-クラッド(被覆)被覆体、シリコン(ケイ素)ウェハ、二酸化ケイ素ウェハ、アルミ

ニウムおよびヒ化ガリウムがある。

本発明の方法を実施する際に用いることができる現像剤の例としては塩基水溶液、たとえばNaOH、KOHおよび水酸化テトラブチルアンモニウムの水溶液がある。典型的な現像液は、米国メイン州(Maine)、ニュートン社(Newton)製のシップレー(Shipley)、米国ロードアイランド州(Rhode Island)、イースト・プロビデンス社(East Providence)製のフント(Hunt)、および米国コネティカット州(Connecticut)、ワリングフォード社(Wallingford)製のKTIである。

さらに、上記のオニウム塩すなわち開始剤は、所定の波長の光の吸収をよくするため、またはオニウム塩を吸収のないスペクトル領域に増感するため、各種の光増感剤と組合せて使用することができるということが見出されている。上記の開始剤またはそれらの混合物と組合せて用いることができる典型的な増感剤としては、たとえばベンゾフェノン、2-クロロチオキサントロン、アントロン、9-エトキシアントラセン、アントラセン、

ビレン、ペリレン、フェノチアジン、ベンジル、アクリジンオレンジ、ベンゾフラビン、セトフラビン-T、アントラキノン、9, 10-ジフェニルアントラセン、9-フルオレノン、ベンゾフェノン、およびコロネンがある。

また、上記の増感剤を本発明の実施の際に用いられる開始剤と組合せて使用して電子ビームおよびX線照射下ならびに可視光またはUVの照射下でのホトレジストの応答を修正することもできる。

本発明のレジスト組成物の考えられる応用例のいくつかとしては、たとえば回路板、集積回路、たとえばポリメチルメタクリレートと組合せた多層レジスト構造体などがある。本発明のレジスト組成物中には、流動調節剤、表面活性剤、反射防止染料および溶剤を用いることもできる。

当業者がより容易に本発明を実施できるように以下に実施例を例示して説明する。しかし本発明はこれらの実施例に限定されることはない。即ちあるのはすべて重要部である。

| フェノール樹脂             | 現像剤/水      |
|---------------------|------------|
| メタクレゾールノボラック        | 1 : 1      |
| ポリビニルフェノール          | 5 : 1 (浸漬) |
| 1-ブチルフェノール<br>ノボラック | 5 : 1 (浸漬) |

これらのレジストを現像したところ、2~3.5  $\mu$ mの像が解像できた。

#### 実施例2

以下のようにして禁止剤の1-ブチルナフタレン-2-カルボキシレートを製造した。

2-ナフトエ酸51.5g (0.3モル)とチオニクロライド120mlの混合物を1時間還流した。過剰のチオニクロライドを除去した。得られた固体をテトラヒドロフラン150mlに溶かし、カリウム1-ブトキシド40g (0.35モル)を増量しながら加えた。この添加が完了した後反応混合物を4時間還流し、冷却し、次いで水中に注いだ。得られた固体を濾過して集め、水

#### 実施例1

市販の各種フェノール樹脂(分子量約1,000)1.5g、ジ-1-ブチルテレフタレート0.5g、ジフェニル-4-チオフェノキシフェニルスルホンニウムヘキサフルオロホスフェート0.1g、および1-メトキシ-2-プロピルアセテート6mLを使用してホトレジスト組成物を製造した。これら各種のホトレジスト組成物を、予めヘキサメチルジシラザンで処理しておいたシリコンウェハの上にスピンコートした。処理したウェハを90℃で1/2時間ベーキングした。次にこれらのウェハを露光して像を形成する照射は、サス(Suss)MA56接触/近接プリンターを313nmの近接モードで作動させ、露出時間は10~40秒、強度は4.5mW/cm<sup>2</sup>として行なった。露光後ウェハを強制空気オープン中で60秒間110~130℃に加熱し、次に水とKTI351現像剤の混合物を用いて現像した。使用した市販の「フェノール樹脂」と、現像液混合物および現像法を次に示す。

で洗い、減圧下で乾燥した。この生成物をn-ヘキサンで再結晶すると融点が88~90℃の結晶性の固体が得られた。この製法による生成物は1-ブチルナフタレン-2-カルボキシレートであり、これは68%の収率で得られた。

実施例1の手順に従い、メタクレゾールノボラック樹脂1.5g、1-ブチルナフタレン-2-カルボキシレート0.5g、ジフェニル-4-チオフェノキシフェニルスルホンニウムヘキサフルオロホスフェート0.1g、および1-メトキシ-2-プロピルアセテート6mLを使用してホトレジスト組成物を製造した。実施例1の手順に従って作成した被覆シリコンウェハを、照射時間を15~40秒として像が形成するようにUV光で露光すると、解像度が3.5 $\mu$ mと良好な、優れたポジ型の像が得られた。

#### 実施例3

市販のメタクレゾールノボラック樹脂をジ-1-ブチルテレフタレートまたは1-ブチルナフ

タレン-2-カルボキシレートと共に用いて別のホトレジスト組成物を製造した。ジ-*tert*-ブチルテレフタレート溶解禁止剤を用いてホトレジストを製造する際には、メタクレゾールノボラック樹脂1.5g、禁止剤0.5g、4-メトキシフェニルフェニルヨードニウムトリフルオロメチルスルホネート0.1g、および光増感剤として9-フルオレノン0.03gを使用した。

*tert*-ブチルナフタレン-2-カルボキシレートを用いたホトレジストを、メタクレゾールノボラック樹脂1.5g、禁止剤0.5g、4-メトキシフェニルフェニルヨードニウムトリフルオロメチルスルホネート0.1g、光増感剤としてのベリレン0.01g、および1-メトキシ-2-プロピルアセテート6mLと組合せた。

上記のホトレジスト組成物を実施例1の手順に従ってシリコンウェハ上にスピンコートした。ジ-*tert*-ブチルテレフタレート禁止剤と9-フルオレノン光増感剤を含有するホトレジスト組成物は313nmで5秒間照射し、*tert*-ブチルナフタレ

ン-2-カルボキシレートとベリレン増感剤を含有するホトレジスト組成物は365nm(6.3mW/cm<sup>2</sup>)および405~436nm(8.1mW/cm<sup>2</sup>)で5秒間照射した。使用した禁止剤、光増感剤および波長の組合せを次の表に示す。

| 禁 止 剤                                    | 光増感剤     | UVλ (nm)       |
|--|----------|----------------|
| ジ- <i>tert</i> -ブチル<br>テレフタレート           | 9-フルオレノン | 313            |
| <i>tert</i> -ブチルナフタレ<br>ン-2-カルボキシ<br>レート | ベリレン     | 405-436<br>365 |

上記の条件下KT1350現像液中でレジストを加工処理した。1μmの像が解像できた。

#### 実施例4

禁止剤の*tert*-ブチル-2-ナフチルカーボネートを次の手順によって製造した。

2-ナフトール5g(0.35モル)をテトラヒドロフラン90mLに溶かした溶液に、窒素雰

囲気下でカリウム*tert*-ブトキシド3.9g(0.035モル)を加えた。この混合物を5分間攪拌し、ジ-*tert*-ブチルジカーボネート8.3g(0.035モル)を加えた。混合物を2時間攪拌した。次にこの混合物を氷水中に注ぎ、エチルアセテートで三回抽出した。一結にした有機層を水で三回、次に飽和食塩水で洗浄した後無水硫酸ナトリウム上で乾燥した。次いで混合物をロータリーエバポレーターで濃縮した。結晶性の固体が得られ、これを石油エーテルで再結晶した後減圧で乾燥した。融点が74~75℃の*tert*-ブチルナフチルカーボネートが収率65%で得られた。

実施例1の手順に従い、市販のメタクレゾールノボラック樹脂1.2g、*tert*-ブチル-2-ナフチルカーボネート0.8g、ジフェニル-4-チオフェノキシフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート0.1gおよび1-メトキシ-2-プロピルアセテート6mLを用いてホトレジスト組成物を製造した。ウェハにスピンコートし、実施例1に記載したようにして20~40秒露光

し、125℃で30~60秒間ベーキングした。ホトレジストをKT1351と水の1:2.5混合物中で1分間現像すると、くっきりした2μmのライン/スペースが得られた。

#### 実施例5

実施例1の手順に従い、*m*-クレゾールノボラック樹脂1.2g、4-*tert*-ブトキシ-*p*-ビフェニル0.8g、ジフェニル-4-チオフェノキシ-1-フェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート0.1gおよび1-メトキシ-2-プロピルアセテート6mLを用いてホトレジスト組成物を製造した。被覆したウェハを313nmのUVに20~40秒間露光し、125℃で30~60秒間ベーキングし、KT1351と水の1:1混合物に浸漬して、くっきりと解像された3μmのライン/スペースを得た。

#### 実施例6

市販のメタクレゾールノボラック樹脂1.5

g、 $\epsilon$ -ブチル-1H-インデン-3-カルボキシレート500mg、ジフェニル-4-チオフェノキシフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート100mgおよび1-メトキシ-2-プロピルアセテート6mLを用いてホトレジスト組成物を製造した。このホトレジストを実施例1に記載したようにしてスピンコートし照射した。313nmで15~20秒間照射し、125℃で30~60秒間ベーキングし、KTI351現像剤と水の1:1溶液中で1分間現像して、くっきりした2.5 $\mu$ mのライン/スペースを得た。

#### 実施例7

市販のメタクレゾールノボラック、 $\epsilon$ -ブチルアダマンタン-1-カルボキシレート、各種の開始剤、および1-メトキシ-2-プロピルアセテートを用いてホトレジスト組成物を製造した。これらのホトレジスト組成物のうちのあるものは、メタクレゾールノボラック1.6g、 $\epsilon$ -ブチルアダマンタン-1-カルボキシレート500mg、

RJ2606] 1.5g、ジ- $\epsilon$ -ブチルアジペート500mg、4-メトキシフェニルフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート100mg、および1-メトキシ-2-プロピルアセテート6mLで構成されたホトレジスト組成物を、予めヘキサメチルジシラザンで処理しておいたシリコンウェハにスピンコートし、ベーキングした。膜厚が2 $\mu$ mの皮膜を得た。このホトレジスト被覆を、サス(Suse)MA56接触/近接プリンターを254nm近接モードで作動させて強度は5.22mW/cm<sup>2</sup>として4~5秒間露光した。露光後ウェハを130℃で30~60秒間ポストベーキングし、次いでKTI351と水の1:1混合物中で60秒間現像した。解像度のよい影像パターンが3.5 $\mu$ mのライン/スペースで得られた。

#### 実施例9

実施例8のm-クレゾールノボラック樹脂3gをメチルエチルケトン10mLに溶解した。得られた溶液に、 $\epsilon$ -ブチル-2-ナフタレンカルボ

ジフェニル-4-チオフェノキシフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート100mg、および1-メトキシ-2-プロピルアセテート6mLを共にブレンドして作成した。別のホトレジストの調合では、メタクレゾールノボラック樹脂を1.5g、禁止剤を500mg、4-メトキシフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェートを110mgおよび1-メトキシ-2-プロピルアセテートを6mL使用した。これら各種のホトレジスト組成物をすでに記載したようにしてシリコンウェハに塗布し、5.22mW/cm<sup>2</sup>の強度で、313nmで10~15秒間、254nmで2~3秒間露光して像を形成した。このレジストを実施例1の手順に従って加工した。スルホニウム含有ホトレジストでは3 $\mu$ m、ヨードニウム含有ホトレジストでは2.5 $\mu$ mの解像度が得られた。

#### 実施例8

m-クレゾールノボラック樹脂[シェネクタデー・ケミカルズ(Schenectady Chemicals)製H

キシレート1g、ベリレンを0.02g、および4-メトキシフェニルフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネートを0.2g加えた。この混合物を銅-クラッドエポキシ-ガラス回路板の上に塗布し、乾燥して溶剤を除去した。乾燥した回路板をマイラー(Mylar)樹脂製の写真ネガで覆った。このネガを、800Wで安定させたGEH-3T7中圧水銀灯を用いて8インチの距離から30秒間照射した。像形成の後回路板を100℃で3分間ベーキングし、KTI351と水の1:1混合物中で現像した。次いで塩化第二鉄の水溶液を用いてこのパターンを回路板にエッチングしてマスクのくっきりしたポジ型像を得た。

上記の結果は本発明の実施の際に使用することができる非常に多くの変形のうちのほんの数例に関するだけであるが、本発明はこれらの実施例の前に記載したずっと広範囲のポリマー、禁止剤および開始剤を使用することができるものである。

特許出願人ゼネラル・エレクトリック・カンパニー  
代理人 (7630) 生沼徳二